

Existenz einer ringförmigen Kohlenstoffkette in der Butylreihe sprechen keine bis jetzt bekannten Thatsachen¹⁾.

Es fragt sich nun, warum in der aromatischen Reihe die Meta- und Paraverbindungen nicht die der Orthoreihe eigenthümliche Condensationsfähigkeit zeigen. Es kann dies nur darin liegen, dass die jetzigen Constitutionsformeln nicht der wirklichen Constitution dieser Körper entsprechen. Es wäre sonst kein Grund vorhanden, warum z. B. die Metaamidobenzoëssäure nicht wie die Orthoamidophenyllessigsäure ein inneres Anhydrid bilden sollte, da beide die Gruppierung $\text{CNH}_2 \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{COOH}$ besitzen; oder warum die Metaoxybenzoëssäure nicht in ein Lacton übergeht. Man kann noch einen Schritt weitergehen und fragen, warum obige Erscheinungen in der fetten und orthoaromatischen Reihe vorkommen? Die gegenwärtig angenommenen Constitutionsformeln dieser Körper werden schwerlich eine Antwort gewähren können. Wahrscheinlich liegt der Grund in der räumlichen Vertheilung der Atome im Moleküle; und es lässt sich wohl hoffen, dass eine eingehende Erforschung des besprochenen Gebietes zu einer tieferen Einsicht in die Constitution der organischen Verbindungen führen wird.

Buffalo, V. S. Amerika, 20. August.

398. Oscar Jacobsen: Ueber die dritte Xylylsäure und eine ihr entsprechende Xylidinsäure.

[Mittheilung aus dem Rostocker Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 8. September; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Oxydation des Pseudocumols hat bekanntlich bisher nur zu zweien von den drei Monocarbonsäuren geführt, welche sich von jenem Kohlenwasserstoff ableiten lassen.

¹⁾ Eine solche ringförmige Verkettung wird allerdings von Baeyer (diese Berichte X, 1861) in seiner zuletzt angegebenen Constitutionsformel der Brenzschleimsäure angenommen. Abgesehen davon, dass ein Körper von einer solchen Constitution nicht ohne Annahme mehrerer Atomumlagerungen aus der Schleimsäure abzuleiten ist, muss man noch annehmen, dass Brom glatt eine einfache Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen spalten kann. Es ist dies die dritte Art Kohlenstoffbindung, welche durch einen Strich repräsentirt wird, und trotzdem grundverschiedene Eigenschaften von den zwei andern Arten besitzt. Die früher von Baeyer vorgeschlagene Constitutionsformel der Brenzschleimsäure (Ebendas. III, 517) ist in völliger Uebereinstimmung mit der Bildung derselben aus Schleimsäure (die Oxydbildung ist durch die γ -Stellung von zwei der Hydroxylgruppen bedingt). Eine Discussion der neueren Versuche von Baeyer über Furfurol würde hier zu weit führen, aber es scheint mir, als ob sie mit dieser Constitutionsformel sehr gut in Einklang stehen.

Die dritte Xylylsäure, welche als Isoxylylsäure bezeichnet werden mag, habe ich jetzt nach der Wurtz'schen Synthese durch Erhitzen von reinem Monobromparaxylol mit Natriumamalgam und Chlorkohlensäureäthyläther auf 110° und Verseifung des entstandenen Aethers dargestellt.

Sie wurde schliesslich durch Destillation mit Wasserdämpfen und Krystallisation ihres Calciumsalzes gereinigt.

Die Isoxylylsäure — $C_6H_3 \cdot CH_3^1 \cdot CH_3^4 \cdot CO_2H^3$ — ist in heissem Wasser sehr wenig, in kaltem fast garnicht löslich. Aus verdünnter, heisser Lösung ihrer Salze durch Säuren abgeschieden, bildet sie eine weiche, aus feinen Nadeln bestehende Krystallmasse. Aus Alkohol, worin sie äusserst leicht löslich ist, krystallisirt sie beim Erkalten sehr gut in grossen, sternförmig gruppirten Nadeln.

Die Säure ist wasserfrei. Sie schmilzt bei 132° ¹⁾ und siedet bei 268° , lässt sich ohne jede Zersetzung destilliren und ist auch mit Wasserdämpfen leicht flüchtig.

Schon weit unter ihrem Siedepunkt sublimirt die vorsichtig erhitze Säure in langen, äusserst zarten Nadeln.

Ihr Calciumsalz — $(C_9H_7O_2)_2Ca + 2H_2O$ — ist nur mässig leicht löslich, und zwar in der Hitze nicht viel reichlicher, als in der Kälte. Beim Verdampfen seiner Lösung scheidet es sich an der Oberfläche in langstrahlig krystallisirten, ziemlich harten Krusten aus.

Das lufttrockne Salz verlor bei 125° 9.65 pCt., in einem zweiten Versuch bei 150° 9.69 pCt. Wasser. (Berechnet: 9.63 pCt.)

Das durch Erhitzen des Salzes mit Kalk erhaltene Paraxylol schmolz ohne irgend welche Reinigung erst nahe unter 10° .

Das Baryumsalz — $(C_9H_7O_2)_2Ba + 4H_2O$ — ist leicht löslich. Aus seiner concentrirten Lösung scheidet es sich in der Kälte allmählig als ein compakter, aus sehr kleinen Nadeln bestehender Kuchen aus. Es schmilzt bei 100° in seinem Krystallwasser. Die Bestimmung des Krystallwassers ergab 14.16 und 14.33 pCt. (Berechnet: 14.20 pCt.)

Das Kaliumsalz krystallisirt erst aus seiner syrupdicken Lösung als eine aus langen Prismen oder Nadeln bestehende Masse.

Seine Lösung giebt mit salpetersaurem Silber einen flockigen Niederschlag, der in der Hitze ziemlich leicht löslich ist und beim Erkalten in kleinen Nadeln krystallisirt, mit schwefelsaurem Kupfer einen hell blaugrünen, auch in der Hitze sehr wenig löslichen, anfangs amorphen Niederschlag, der sich unter der Flüssigkeit bald in mikroskopische, rosettenförmig gruppirte Nadeln umwandelt,

¹⁾ Quecksilberfaden wie bei allen folgenden Temperaturbestimmungen ganz eintauchend.

mit salpetersaurem Blei eine weisse Fällung, ziemlich reichlich in heissem Wasser löslich und beim Erkalten in undeutlich krystallinischen Flocken sich ausscheidend, mit Eisenchlorid einen hell gelbbraunen, auch in heissem Wasser und in überschüssigem Eisenchlorid unlöslichen Niederschlag.

Das Amid der Isoxylylsäure, aus dem in der Kälte krystallisirenden Chlorid durch Zusammenreiben mit kohlensaurem Ammoniak dargestellt, ist in kaltem Wasser sehr wenig, auch in heissem ziemlich schwer, in Alkohol aber sehr leicht löslich. Aus der heissen, weingeistigen Lösung krystallisirt es als weiche, aus langen, feinen Nadeln bestehende Masse, aus heissem Wasser sehr schön in langen, spröden Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 186° .

Die durch Erhitzen mit Salzsäure aus dem Amid abgeschiedene Säure schmolz wieder genau bei 132° .

Als Nebenprodukt entsteht bei der Darstellung der Isoxylylsäure in erheblicher Menge das Quecksilberdiparaxylyl — $(C_8H_9)_2Hg$ —. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether und heissem Alkohol, sehr leicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und den Benzolkohlenwasserstoffen. Es wurde aus heissem Toluol in harten, derben, durchsichtigen Prismen krystallisirt erhalten.

Sein Schmelzpunkt liegt bei 123° . Am Licht färbt es sich gelblich. Das durch Destillation dieser Quecksilberverbindung erhaltene Diparaxylyl — $(C_8H_9)_2$ krystallisirt aus heissem Alkohol in langen, baumförmig verzweigten Nadeln, die bei 125° schmelzen.

Um die Isoxylylsäure zu einer Dicarbonsäure zu oxydiren, setzte ich zu einer Lösung des Kaliumsalzes bei gewöhnlicher Temperatur allmählig eine Lösung der $1\frac{1}{2}$ -fachen Menge Kaliumpermanganat, säuerte, nachdem binnen 24 Stunden vollständige Entfärbung eingetreten war, das Filtrat mit Salzsäure an und destillirte die unoxydirt gebliebene Isoxylylsäure im Dampfströme ab.

Die zurückbleibende Dicarbonsäure will ich, da der Name Isoxylylinsäure schon anderweitig in Anspruch genommen ist, als β -Xylidinsäure bezeichnen.

Die β -Xylidinsäure ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem schwer löslich. Von der gewöhnlichen Xylidinsäure, mit der sie im Uebrigen grosse Aehnlichkeit zeigt, unterscheidet sie sich dadurch, dass sie aus heisser, wässriger Lösung sich deutlich krystallinisch, in mikroskopischen, büschelförmig vereinigten Nadeln ausscheidet. Aus einer durch Ueberhitzen mit Wasser oder besser mit Salzsäure bei $220-230^{\circ}$ hergestellten, concentrirteren Lösung erhält man sie bei langsamer Abkühlung deutlicher in kleinen, rhombischen

Tafeln krystallisirt. In heissem Alkohol löst sich die Säure ziemlich leicht und krystallisirt beim Erkalten in warzenförmigen Gruppen sehr kleiner, glasglänzender Nadeln.

Die Säure schmilzt oder erweicht noch nicht bei 310° . Ihr Schmelzpunkt liegt zwischen 320 und 330° .

Schon nahe unterhalb dieses Schmelzpunkts sublimirt die Säure allmählig in kleinen, derben, glasglänzenden Krystallen. Erhitzt man stärker, so bildet sie ein dichtes Sublimat von strahlig krystallinischem Gefüge. Der Schmelzpunkt der sublimirten Säure ist in keinem Falle merklich verändert.

Das Baryumsalz der Säure krystallisirt nicht. Seine Lösung trocknet zu einer fast gummiartigen Masse ein.

Das Zinksalz theilt die Eigenschaft des xylidinsäuren Zinks, sich in der Kälte sehr leicht, in der Hitze sehr schwer zu lösen, so dass selbst seine sehr verdünnte Lösung beim Erhitzen getrübt wird.

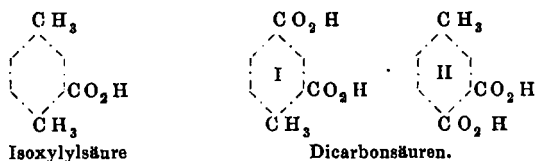
Das Ammoniaksalz ist sehr leicht löslich und bildet eine langstrahlig krystallisirte Masse.

Seine Lösung giebt mit schwefelsaurem Kupfer einen hellblauen, flockigen Niederschlag, wie die Xylidinsäure, nicht einen hellgrünen, wie die Senhofer'sche Isoxylidinsäure¹⁾.

Das in der Kälte flockig gefällte Silbersalz löst sich reichlich in heissem Wasser und wird beim Erkalten in kleinen, harten, warzenförmigen Krystallgruppen ausgeschieden, während das isoxylidinsäure Silber in siedendem Wasser kaum löslich ist.

Ein weiterer Unterschied besteht darin, dass die Lösung des Ammoniaksalzes meiner Säure nach dem Gesagten mit Zinksulfat in der Kälte natürlich keinen Niederschlag giebt. In der Hitze entsteht ein solcher, wenn ein Ueberschuss des Zinksalzes vermieden wird.

Die Constitution der Isoxylsäure erlaubt die Bildung zweier verschiedenen Dicarbonsäuren, von denen die eine der Isophthalsäure, die andre der Phthalsäure homolog sein würde:



Die hier beschriebene β -Xylidinsäure erschien bei genauer Beobachtung ihrer Eigenschaften, ihres Verhaltens in der Hitze und gegen Lösungsmittel durchaus als einheitliche Substanz; es konnte kein Zweifel darüber bestehen, dass, wenigstens wesentlich, nur eine jener beiden Dicarbonsäuren entstanden war.

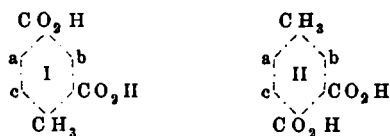
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 164, 137.

Gegen die Auffassung meiner Säure als einer der Phtalsäure homologen sprach ihr Verhalten in der Hitze, wo die Bildung eines niedriger schmelzenden Anhydrids zu erwarten gewesen wäre. Auch durch Erhitzen mit Acetylchlorid liess sich die Säure nicht in ein Anhydrid überführen. Beim Erhitzen mit Resorcin auf 200° und Auflösen der bräunlich gelben Schmelze in Kalilauge wurde zwar eine schwach grün fluorescirende Lösung erhalten, in welcher Salzsäure eine gelbliche Trübung hervorrief; die sehr geringe Intensität dieser Erscheinungen machte aber nur wahrscheinlich, dass die Säure mit kleinen Spuren einer Homophtalsäure verunreinigt sei. In der That blieb die Fluorescenz fast vollständig aus, nachdem die Säure zweimal aus sehr verdünnter, heisser Lösung abgeschieden worden war¹⁾.

Zur bestimmteren Ermittlung der Constitution meiner Säure habe ich — ohne genauere Untersuchung der dabei erhaltenen Zwischenprodukte — den folgenden Weg eingeschlagen:

Die fast reine Hauptmenge der Säure wurde durch mehrstündiges Erhitzen mit Pyroschwefelsäure auf $160-170^{\circ}$ in Sulfosäure übergeführt und das Kaliumsalz dieser Säure mit Kaliumhydroxyd gelinde geschmolzen. Die so erhaltene Oxysäure gab mit Eisenchlorid eine purpurrothe Färbung, deren geringe Intensität aber wieder in keinem Verhältniss zur Menge der reagirenden Säure stand. Die Oxysäure wurde nun mit concentrirter Salzsäure mehrere Stunden auf 200 bis 210° erhitzt.

Erwägt man die verschiedenen, möglichen Stellungen der Hydroxylgruppe in der Oxysäure, so ergaben sich für jede der beiden oben gegebenen Dicarbonsäurenformeln drei Oxysäuren, je nachdem die Hydroxylgruppe die mit a, b und c bezeichnete Stellung einnimmt:



Da beim Ueberhitzen von Phenolsäuren mit Salzsäure erfahrungsmässig nur diejenigen Carboxylgruppen nicht abgespalten werden, welche sich in der Metastellung zur Phenolgruppe befinden, so müssen bei dieser Operation entstehen: aus Säure Ia und Ib: Metakresol, aus IIa und IIb die Fiesch'sche Oxytoluylsäure, aus IIc die noch nicht bekannte, symmetrische Oxytoluylsäure; nur bei der Formel Ic würde gar keine Abspaltung von Kohlensäure stattfinden.

¹⁾ Wie ich bei dieser Gelegenheit bemerken will, giebt auch die aus Pseudocumol mittelst Kaliumpermanganat dargestellte, rohe Xylidinsäure eine deutlich erkennbare Fluoresceinreaktion, nicht aber die mit Salpetersäure bereitete.

Bei meiner Oxyssäure war nun das Resultat folgendes: Es wurde nur eine sehr geringe Spur Kohlensäure abgespalten. Phenolgeruch trat überhaupt nicht auf. Die beim Erkalten der Röhren wieder abgeschiedene Säure stimmte im Aeusseren mit der ursprünglichen Oxyssäure überein, hatte aber nunmehr die Eigenschaft, sich mit Eisenchlorid roth zu färben, vollständig verloren. Bei nochmaligem Erhitzen mit Salzsäure auf 220—225° blieb sie ganz unverändert. Mit Kalk destillirt lieferte sie ein Phenol. Im heissen Wasser war die Säure sehr leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich. Sie krystallisirte beim Erkalten in sternförmig gruppirten Nadeln. Ihre wässrige Lösung färbte oder trübte sich nicht mit Eisenchlorid, die Lösung ihrer Salze gab damit einen hellbraunen Niederschlag. Die Säure schmolz unter beginnender Zersetzung erst nahe über 270°.

Nach diesem hohen Schmelzpunkt konnte sie weder die Flesch'sche Oxytoluylsäure sein, noch die symmetrische, deren Schmelzpunkt demjenigen der letzteren nahe liegt und die ich demnächst näher beschreiben werde.

Die Oxyssäure konnte somit nur der Formel Ic entsprechen, d. h. der γ -Oxyisophtalsäure homolog sein.

Danach ist meine aus der Isoxylylsäure mittelst Kaliumpermanganat erhaltene β -Xylidinsäure die der Formel I entsprechende Dicarbonsäure; sie kann als Orthoparahomoisophtalsäure bezeichnet werden.

Die obige Beweisführung ist, wie ich hervorzuheben nicht unterlassen will, unabhängig von etwaigen Wanderungen der Hydroxylgruppe bei der Kalischmelzung.

Neben jener Säure entsteht anscheinend eine sehr geringe Menge der Metaparahomophtalsäure.

Die β -Xylidinsäure musste nach ihrer Bildungsweise selbstverständlich verschieden sein von der gewöhnlichen Xylidinsäure und der Uvitinsäure. Sie unterscheidet sich aber durch ihre Eigenschaften auch scharf von der Senhofer'schen Isoxylidinsäure (γ -Toluoldisulfonsäure) und von der Isouvitinsäure aus Gummigutt.¹⁾

Ihrer Constitution nach müsste sie dagegen identisch sein mit der aus Blomstrand's α -Toluoldisulfonsäure mittelst ameisensaurem Natrium zu erhaltenden Dicarbonsäure, da für diese α -Toluoldisulfonsäure die entsprechende Constitution mit Sicherheit nachgewiesen ist.²⁾

Blomstrand beschreibt eine auf diesem Wege in sehr geringer Menge erhaltene Dicarbonsäure in einer kurzen Notiz³⁾ als schwer-

¹⁾ Hlasiwetz u. Barth, Ann. Chem. Pharm. 138, 61.

²⁾ Claesson u. Berg, diese Berichte XIII, 1170.

³⁾ Diese Berichte V, 1088.

lösliche Flocken, die bei 270° Anzeichen von Schmelzung zeigten, aber dabei verkohlten. Diese Angabe passt nicht auf meine β -Xyldinsäure, kann aber gegen deren Constitution, selbst wenn man einen normalen Verlauf der Ameisensäurereaktion voraussetzt, wohl nicht in's Gewicht fallen, da Blomstrand's Produkt augenscheinlich für die Reindarstellung der Säure nicht ausreichte.

399. Lancelot W. Andrews: Eine neue für chemische Zwecke geeignete Form des Luftthermometers.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität zu Bonn.]

(Eingegangen am 18. September; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der Mangel an einem Instrument, das hohe (über 360° liegende) und stetig sich ändernde Temperaturen anzeigen könnte, machte sich seit Langem fühlbar und scheint auch durch das schöne, von Crafts¹⁾ angegebene Luftthermometer, der Complicirtheit und Zerbrechlichkeit desselben halber, nur unvollkommen beseitigt. Die Quecksilberthermometer mit comprimирtem Stickstoff können bei solchen Temperaturen keinen hohen Grad der Genauigkeit beanspruchen.

Der Nullpunkt eines derartigen, in meinem Besitz befindlichen Instruments ist in ziemlich kurzer Zeit um 11.0° gestiegen, und Person²⁾ erwähnt Fälle, in denen noch bedeutendere Veränderungen stattgefunden haben. Eine zweite und viel wichtigere Fehlerquelle liegt aber in der Korrektion für die nicht erhitzte Quecksilbersäule. Bei Temperaturen von 350—480° kann diese Korrektion leicht mehr als 15.0° betragen, und ist dabei nicht konstant, sondern wächst während einer Fraktionirung, da die Quecksilbersäule erst allmählich sich erwärmt. Dieser Umstand ist ungemein störend und macht eine genaue Fraktionirung mit kleinen Quantitäten einer Flüssigkeit äusserst schwierig. Ich habe z. B. beobachtet, dass etwa 20 g Phenylphosphat, die nach einer mit dem im nachfolgenden beschriebenen Thermometer ausgeführten Bestimmung ganz bei 407° siedeten, mit dem Quecksilberthermometer destillirt, zwischen Grenzen von 12° zu sieden schienen.

Das in Figur 1 schematisch dargestellte Luftthermometer³⁾ ist von diesen Uebelständen ziemlich frei, zugleich einfach und sehr leicht zu handhaben. Das eigentliche Thermometergefäss *a*, enthaltend circa

¹⁾ Ann. de Chem. et de Phys. [5] 14, 409.

²⁾ Pogg. Ann. 65, 370.

³⁾ Das Instrument kann von Dr. Geissler, Nachfolger Fr. Müller in Bonn bezogen werden.